

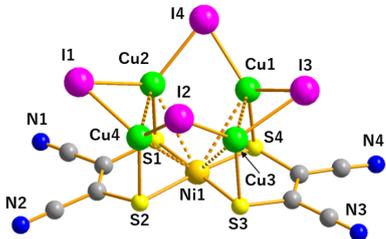
## キーワード

錯体化学、X線結晶学、量子結晶学、放射光  
Coordination chemistry, X-ray crystallography,  
Quantum crystallography, Synchrotron Radiation.

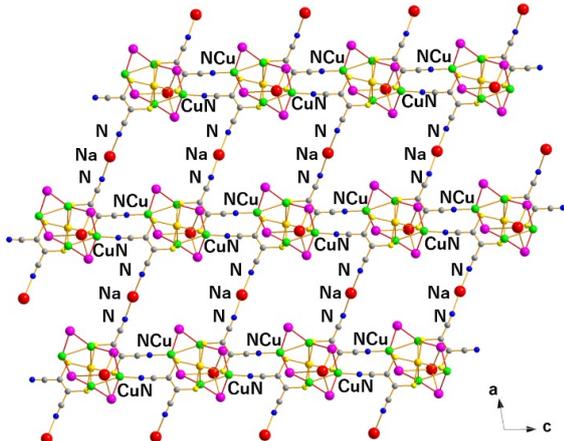
## 研究内容

## [1] 配位高分子による自己組織化制御の研究

• Ni(mnt)<sub>2</sub> (mnt = 1,2-dicyano-1,2-ethylenedithiolate) と CuI を THF 中で反応させることにより、8員環の Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> クラウンモチーフを持つ Ni(mnt)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> ユニットの生成される。



- Ni(mnt)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> の構成単位を有し、Cu-N≡C の結合により二重に架橋された一次元鎖の配位高分子は、高い NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> の対イオンが結晶中に取り込まれており、1次元鎖構造間に直接的な相互作用を生じることができない。
- 次に、高い NBu<sub>4</sub><sup>+</sup> カチオンを小さなナトリウムカチオンに交換すると、1次元鎖構造間の直接相互作用が支配的になる。二重に架橋された2次元シート構造は、隣接する1次元鎖構造の Ni(mnt)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> ユニットのシアノ基が、ナトリウム原子によって架橋することにより構築されている。

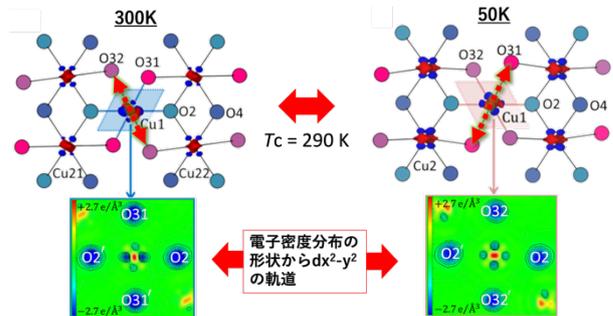


- さらに、18-crown-6 を加えると2次元シート構造のナトリウムカチオンが18-crown-6 に捕捉され、単量体 [Na<sub>2</sub>(18-crown-6)]<sub>2</sub>[Ni(mnt)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub>] 錯体が形成される。Ni(mnt)<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> 構成単位に対する適切なカウンターカチオンを選択することにより、配位高分子またはモノマーの配置を制御することができることがわかった。
- 一方、2次元シート構造中の8員環の Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> クラウ

ンモチーフは、ナトリウムカチオンを捕捉できることがわかっている。このことから、柔軟な Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> クラウンモチーフは、様々な大きさの原子や分子を捕らえることができ、静電相互作用を通じて有用な分子吸着剤として機能する可能性があることが示唆された。今後は分子吸着材料への展開が期待できる[1]

## [2] 量子結晶学による電子軌道の直接可視化の研究

- ボルボサイト(Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O)のd軌道上の価電子を多極子展開モデルに基づく電荷密度解析により検討した。回折データは放射光単結晶X線回折実験によって得た。
- 高品質なデータを用いることによって、ボルボサイト中の水分子は、水素結合により CuO<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> のカゴメ格子層と V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> のピラーからなる空洞中に固定されていることが明らかになった。
- 構造相転移前後の多極子展開モデルによる精密化により、価電子の電子密度を直接可視化することに成功した。ボルボサイトの3d軌道のd<sup>9</sup>電子が占有する dx<sup>2</sup>-y<sup>2</sup> の軌道フリップングを直接可視化することに成功した[2]。
- 本研究では、放射光による精密な構造解析により、価電子が占有する軌道を直接可視化することを実証した。今後は物質の構造と機能の相関を解明する上で、重要な役割を果たすことが期待できる。



## 最近の業績

[1] “Controlled Self-Assembly of a 2-D Sheet Coordination Polymer and Monomer Containing an Eight-Membered Cu<sub>4</sub>I<sub>4</sub> Crown Motif,” K. Sugimoto\*, H. Takaya, M. Maekawa, T. Kuroda-Sowa, *Cryst. Growth Des.*, **2018**, *18*, 571–575.

[2] “Direct Visualization of Orbital-Flipping in Volborthite by Charge Density Analysis using Detwinned Data”, K. Sugawara, K. Sugimoto\*, T. Fujii, T. Higuchi, N. Katayama, Y. Okamoto, H. Sawa\*, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **2018**, *87*, 024601.

■ 第34回 (2012年度) 応用物理学会論文賞 (優秀論文賞) .

■ 科学研究費 若手(B) (2012–2013年度 350万円) .

■ 科学研究費 基盤(C) (2014–2016年度 390万円) .